

# METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING METAL OXIDE NANOPOWDER USING FLAME AEROSOL DISINTEGRATION AND METAL OXIDE NANOPOWDER THEREOF

**Publication number:** KR20040005412  
**Publication date:** 2004-01-16  
**Inventor:** SEO JAE CHEUN  
**Applicant:** SEO JAE CHEUN  
**Classification:**  
- **International:** B22F9/06; B22F9/06; (IPC1-7): B22F9/06  
- **European:**  
**Application number:** KR20020039969 20020710  
**Priority number(s):** KR20020039969 20020710

**Report a data error here**

## Abstract of KR20040005412

**PURPOSE:** A method and an apparatus for manufacturing metal oxide nanopowder using flame aerosol disintegration are provided to manufacture single component based or multicomponent based nanopowder of metal oxide, and nanopowder of metal oxide manufactured by the same are provided. **CONSTITUTION:** The method comprises a step (S1000) of obtaining a precursor solution by dissolving raw materials into distilled water or alcohol solvent; a step (S2000) of spraying the precursor solution into droplet having outer diameter of 5 to 20 micrometers; a step (S3000) of converting the droplet into nanopowder of metal oxide by staying the droplet in flame for a certain period of time after flowing the droplet into flame; and a step (S4000) of collecting the nanopowder of metal oxide, wherein the step (S3000) of converting the droplet into nanopowder of metal oxide comprises drying step in which the droplet is phase transformed into solid particles as moisture contained in the droplet is being evaporated; resolution step in which nitrogen, carbon and hydrogen contained in the solid particles and metals are combined with oxygen respectively to be resolved into gas and metal oxides; separation step of releasing and separating the gas from the metal oxides; and crystallization step of converting the metal oxides into nanopowder.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

# (19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.<sup>7</sup>  
B22F 9/06

(11) 공개번호 10- 2004- 0005412  
(43) 공개일자 2004년01월16일

(21) 출원번호 10- 2002- 0039969  
(22) 출원일자 2002년07월10일

(71) 출원인 서재천  
경기도 부천시 원미구 상동 사랑마을 1612동 1601호

(72) 발명자 서재천  
경기도 부천시 원미구 상동 사랑마을 1612동 1601호

(74) 대리인 김문종

심사청구 : 있음

(54) 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체입자의 제조방법, 제조장치 및 이로 인해 제조되는 금속산화물 초미분체

## 요약

본 발명은 초미분체 입자의 제조를 위해서 금속염을 포함한 전구체 용액을 초음파 분무 방식으로 미세한 액적으로 만든 뒤, 고온의 화염의 내부에 일정시간 동안 체류시킴으로써, 금속산화물 초미분체 입자를 제조할 수 있으며, 이 때 제조된 초미분체는 다성분계의 유전체 및 페라이트 물질의 초미분체가 포함될 수 있는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법에 관한 것이다. 이 때 사용되는 제조장치에서 화염 에어로졸 분리법이 구현되는 화염발생기는 상기 화염 발생기는 내부에 화염이 축방향을 따라 발생하는 중공축 형상의 화염튜브와, 상기 화염관을 순차적으로 연속 포함하여 축방향으로 동심원 구조를 이룰 수 있도록 상대적으로 내·외경이 확장되는 형태를 취하고, 외주연 및 내주연 사이에 각각 연료가스 및 연료가스의 발화에 화학적으로 반응할 수 있는 산소가 포함되는 중공축 형상의 연료튜브 및 산소튜브와, 산소튜브의 일측에 대응 연결되어 산소를 주입하는 산소노즐 및 화염튜브에 일정비율로 혼합된 연료가스 및 산소가 주입될 수 있도록 외주연에 산소노즐 및 연료튜브에 관연결되고, 일단은 화염튜브의 타측에 연결되는 연료노즐을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

색인어

화염, 에어로졸, 금속염, 금속산화물, 초미분체, 전구체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 초미분체 입자의 제조방법에 관한 순서도,

도 2는 본 발명에 따른 금속산화물 초미분체 입자 전환단계의 세부순서도,

도 3은 본 발명에 따른 금속산화물 입자의 생성과정을 도시한 모식도,  
도 4는 본 발명에 따른 금속산화물 입자의 제조장치의 구성도,  
도 5는 본 발명에 따른 화염발생기의 측면 구성도,  
도 6은 본 발명에 따른 화염발생기의 정면 구성도,  
도 7은 본 발명에 따라 제조된 산화니켈 초미분체의 제 1 TEM 촬영사진,  
도 8은 본 발명에 따라 제조된 산화니켈 초미분체의 제 2 TEM 촬영사진,  
도 9는 본 발명에 따라 제조된 산화니켈 초미분체의 XRD 분석도,  
도 10은 본 발명에 따라 제조된 삼산화철 초미분체의 TEM 촬영사진,  
도 11은 본 발명에 따라 제조된 이산화티타늄 초미분체의 TEM 촬영사진,  
도 12는 본 발명에 따라 제조된 이산화세슘 초미분체의 TEM 촬영사진,  
도 13은 본 발명에 따라 제조된 사산화철- 니켈 초미분체의 TEM 촬영사진,  
도 14는 본 발명에 따라 제조된 사산화철- 니켈 초미분체의 XRD 분석도,  
도 15는 본 발명에 따라 제조된 삼산화바륨- 티타늄 초미분체의 TEM 촬영사진이다.

< 도면의 주요부분에 관한 부호의 설명 >

10: 용기 11: 주입구

12: 유출구 20: 초음파분무기

21: 수조 21a: 입구

21b: 출구 22: 초음파진동자

30: 화염발생기 31: 화염튜브

32: 연료튜브 32a: 연료노즐

33: 산소튜브 33a: 산소노즐

40: 포집기 50: 펌프

100: 제조장치 200: 전구체 용액

300: 액적 400: 초미분체 입자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 화염 에어로졸 분리법을 이용하여 다양한 종류의 금속 산화물계 초미분체를 제조하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 원하는 조성의 전구체 용액을 수  $\mu\text{m}$  크기의 미세한 액적으로 만들고, 이렇게 만들어진 액적이 고 온의 화염의 내부를 통과하면서 초미분체 입자가 제조될 수 있으며, 제조된 상기 초미분체 입자는 단성분계는 물론 특히 다성분계에서의 유전체 및 페라이트 물질의 초미분체를 포함하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법, 제조장치 및 이로 인해 제조되는 금속산화물 초미분체에 관한 것이다.

아울러 이 때 화염의 내부를 통과하는 액적은 화염의 고온으로 인해 빠른 반응 속도를 가지게 되고 그로 인한 급격한 부피 감소 및 원료 물질의 분해에 의해서 발생하는 기체에 의해 수십 nm 정도의 작은 입자로 분리가 되면서 반응이 완결되어 초미분체 입자가 제조된다.

일반적으로 초미분체란 일반적으로 약 100nm 이하 정도의 크기를 가지는 분말(Powder)을 말하며, 단위 무게당 높은 비표면적을 가지고 있고 입자 내에 분포하는 원자의 수와 입자의 표면에 분포하는 원자의 수의 비가 비교적 큰 일반 입자와는 상이하기 때문에, 이로 인해 고유한 광학적, 전기적, 화학적 및 물리적인 특성을 가지게 된다.

이러한 초미분체의 특성을 이용하기 위해 다양한 초미분체 제조 공정이 제안되었다. 레이저 침식(laser ablation), 마이크로 플라즈마 합성(microwave plasma synthesis), 용액에서의 침전(precipitation from a solution), 분무열 분해법(spray pyrolysis), 플라즈마 아크 합성(plasma arc synthesis), 열수 캐비테이션(hydrothermal cavitation), 화학적 전구체의 가스응축(gas condensation of chemical precursors) 등이 있다. 이러한 초미분체 제조 공정에서 중요하게 생각되어지는 것은 입자 크기, 형태, 순도 및 응집 정도 등이다.

그러나 이러한 방법을 이용한 초미분체 제조의 가장 큰 문제점은 초미분체 제조에 소요되는 비용이다. 상기에서 언급한 제조 방법은 대부분의 경우 고가의 장비를 사용함에도 불구하고 생산량이 매우 적은 문제점이 있다.

그런데 화학적 전구체의 가스응축(gas condensation of chemical precursors)과 같은 방법은 비교적 저가의 초미분체 입자의 제조에 사용될 수 있고 이미 이산화 티타늄이나 이산화 실리콘과 같은 입자의 상업적인 초미분체 입자의 생산에 사용되고는 있으나, 제조 가능하기 위한 조건으로 전구체 물질의 휘발온도가 낮아야 한다는 제한적 문제점이 있다.

또한 이산화 티타늄, 이산화 실리콘의 제조에서 전구체로 주로 사용되는 물질인 사염화 티타늄, 사염화 실리콘인 경우 염화물인 경우가 많아서 제조 공정에서 특성 염화 가스가 발생하는 문제점이 있다.

또한 종래 제조방법으로 다성분계의 물질을 초미분체 입자로 제조하는 경우에는 물질마다 서로 다른 입자 생성 속도를 가지며, 제조과정 중 상분리가 발생하여 다성분계 초미분체 제조에는 적합하지가 않은 문제점이 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 상기와 같은 종래의 문제점들을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 제 1목적은 전구체 용액을 액적으로 만들고, 이를 화염에 소정시간동안 체류시키는 공정으로 이루어져 단성분계는 물론 다양한 조성의 다성분계 금속산화물 초미분체 입자를 제조할 수 있는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법, 제조장치 및 이로 인해 제조되는 금속산화물 초미분체를 제공하는 것이다.

그리고 본 발명의 제 2목적은, 액적이 화염 체류 및 배출과 동시에 초미분체 입자로 제조될 수 있는 간단한 공정으로 보다 많은 양의 초미분체 입자를 생산할 수 있는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법, 제조장치 및 이로 인해 제조되는 금속산화물 초미분체를 제공하는 것이다.

아울러 본 발명의 제 3목적은, 상기한 방법 및 장치로 제조된 초미분체는 단성분계는 물론 다성분계 중 유전체 및 페라이트 물질의 초미분체가 포함될 수 있는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법, 제조장치 및 이로 인해 제조되는 금속산화물 초미분체를 제공하는 것이다.

이러한 본 발명의 목적들은, 원료물질을 중로수 또는 알코올 용매에 용해시켜 전구체 용액(200)을 수득하는 단계(S1000);

상기 전구체 용액(200)을 외경 5 $\mu\text{m}$  ~ 20 $\mu\text{m}$ 의 액적(300)으로 분무하는 단계(S2000);

상기 액적(300)을 화염 내로 유입시킨 뒤, 일정시간 동안 체류시켜 금속산화물 초미분체 입자(400)로 전환하는 단계(S3000); 및

상기 금속산화물 초미분체 입자(400)를 포집하는 단계(S4000);를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조방법에 의하여 달성된다.

여기서 상기 금속산화물 초미분체 입자(400)로 전환하는 단계(S3000)는,

상기 액적(300)에 포함된 수분이 증발하면서 고체입자로 상변환되는 건조단 계(S3100);

상기 고체입자에 포함되는 질소, 탄소 및 수소성분과, 각 금속성분이 각각 산소와 결합해 가스 및 금속산화물로 구분되는 분해단계(S3200);

상기 금속산화물에 대해 상기 가스가 방출 이탈되는 분리단계(S3300); 및

상기 금속산화물이 초미분체 입자(400)로 전환되는 결정화단계(S3400);를 포함하는 것이 바람직하다.

아울러 상기 원료물질은 니켈, 철, 바륨, 티타늄, 리튬, 코발트, 구리, 알루미늄, 스트론튬, 납, 아연, 지르코늄 및 실리콘을 포함하는 금속물질군 중 선택되는 어느 하나와 결합할 수 있는 수용성 염인 것이 바람직하다.

또한 상기 원료물질은 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium(IV) Isopropoxide), 테트라에틸 오프실리케이트(Tetraethyl orthosilicate), 알콕사이드(Alkoxide), 아세틸아세토네이트(Acetylacetonate)으로 이루어진 비수용성 염군 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.

한편, 상기와 같은 본 발명의 목적들은, 일측에 운반기체가 주입될 수 있도록 주입구(11)가 관통 형성되고, 상부에는 유출구(12)가 관통 형성되며, 내부에 전구체 용액(200)이 포함되는 용기(10);

일측 및 타측 벽면에 각각 입구(21a) 및 출구(21b)가 관통 형성되어 있는 수조(21) 및

상기 수조(21)의 저면에 설치되는 초음파진동자(22)를 포함하여 이루어져 상기 전구체 용액(200)이 액적(300)으로 분무될 수 있도록 안쪽에 수장되는 상기 용 기(10) 내로 초음파진동을 전달하는 초음파분무기(20);

상기 액적(300)이 상기 운반기체의 이동력에 강제되어 화염 내에서 체류하여 가열에 의한 건조, 화학적 분해, 분리 및 초미분체 입자(400)로의 결정화가 진행될 수 있도록 상기 용기(10)의 유출구(12)에 일측이 연결되어 상기 액적(300)이 내부를 관통하여 타측으로 이동하는 동안 일정온도의 화염을 연속 발생하는 화염 발생기(30); 및

상기 화염발생기(30)의 타측에 연결되어 배출되는 상기 초미분체 입자(400)를 포집하는 포집기(40);를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조장치에 의하여 달성된다.

여기서 상기 화염 발생기(30)는 내부에 화염이 축방향을 따라 발생하는 중공축 형상의 화염튜브(31);

상기 화염튜브(31)를 순차적으로 연속 포함하여 축방향으로 동심원 구조를 이룰 수 있도록 상대적으로 내·외경이 확장되는 형태를 취하고,

외주면 및 내주면 사이에 각각 연료가스 및 상기 연료가스의 발화에 화학적으로 반응할 수 있는 산소가 포함되는 중공축 형상의 연료튜브(32) 및 산소튜브(33);

상기 산소튜브(33)의 일측에 대응 연결되어 산소를 주입하는 산소노즐(33a); 및

상기 화염튜브(32)에 일정비율로 혼합된 연료가스 및 산소가 주입될 수 있도록 외주면에 상기 산소노즐(33a) 및 연료튜브(32)에 순차적으로 관연결되고, 일단은 상기 화염튜브(31)의 타측에 연결되는 연료노즐(32a);을 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.

아울러 본 발명의 상기 목적들은, 상기 제조방법으로 제조되는 다성분계 금속산화물 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 초미분체는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 산화니켈( $\text{NiO}$ ), 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 삼산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 이산화세슘( $\text{CeO}_2$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체에 의하여 달성된다.

또한 상기한 제조방법으로 제조되는 다성분계 금속산화물 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 초미분체는 사산화철-망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-니켈( $\text{NiFeO}_4$ ), 삼산화티타늄-스트론튬( $\text{SrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체에 의하여 달성된다.

그리고 상기한 제조방법에 의해 상기 다성분계 금속산화물 중 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 납(Pb), 지르코늄(Zr)을 원료물질로 이용하여 제조되는 다성분계 금속산화물 유전체 물질의 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 유전체 물질의 초미분체는 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬( $\text{SrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬-바륨( $\text{BaSrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-지르코늄-납( $\text{PbZrTiO}_3$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체에 의하여 달성된다.

아울러 상기한 제조방법에 의해 상기 다성분계 금속산화물 중 니켈(Ni), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 바륨(Ba)을 원료물질로 이용하여 제조되는 다성분계 금속산화물 페라이트 물질의 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 페라이트 물질의 초미분체는 십구산화철-바륨( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), 사산화철-망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-코발트( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체에 의하여 달성된다.

본 발명의 그 밖의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 분명해질 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

다음으로는 본 발명에 따른 화염 에어로졸 번리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법, 제조장치 및 이로 인해 제조되는 금속산화물 초미분체에 관하여 첨부되어진 도면과 더불어 설명하기로 한다.

도 1은 본 발명에 따른 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법에 관한 순서도이고, 도 2는 본 발명에 따른 금속산화물 초미분체 입자 전환단계의 세부순서도이며, 도 3은 본 발명에 따른 금속산화물 입자의 생성과정을 도시한 모식도이다

도 1, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은 화염 에어로졸 번리법에 의한 전구체 용액(200)의 변화를 통해 약 100nm 정도 이하의 초미분체 입자(400)를 제조하기 위한 것이다.

이러한 상기 제조방법은 금속염을 증류수나 알코올 용매에 용해시켜 전구체 용액(200)을 수득한 뒤, 이를 분무하여 액적(300)으로 변환하고, 고온의 화염에 체류시켜 건조, 분해, 분리 및 결정화 과정을 거친 뒤, 초미분체 입자(400)로 포집하는 등의 공정으로 이루어진다.

이러한 본 발명에 따른 제조방법을 이용하면 일산화니켈(NiO), 삼산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ), 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 등의 다성분계 금속 산화물 초미분체 입자(400)를 제조할 수 있다.

또한 다성분계 유전체 물질 및 페라이트 물질의 초미분체 입자(400)의 제조도 가능한데, 제조 가능한 유전체 물질의 종류는 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬( $\text{SrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬-바륨( $\text{BaSrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-지르코늄-납( $\text{PbZrTiO}_3$ )이며, 제조 가능한 페라이트 물질은 사산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-코발트( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), 십구산화철-철( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )이다.

상기와 같은 본 발명에 따른 제조방법은 우선 금속 산화물 초미분체 입자(400)의 전구체 용액(200)을 수득하는 공정으로 시작된다.

상기 공정은 제조하려는 금속 산화물 초미분체 입자(400) 각각의 원료 성분 을 양론비에 맞도록 증류수 또는 알코올 등의 용매에 용해시켜 전구체 용액(200)을 제조한다.

이 때 본 발명에서의 각 원료 성분은 크게 용매에 용해될 수 있는 수용성 금속염과 용해되지 않는 비수용성 금속염으로 구분될 수 있다.

수용성 금속염인 경우 초산염(Acetate), 질산염(Nitrate) 등을 사용하며, 특히 초산염의 경우가 보다 바람직하다. 상기 초산염 및 질산염은 니켈(Ni), 철(Fe), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 리튬(Li), 코발트(Co), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 스트론튬(Sr), 납(Pb), 아연(Zn), 지르코늄(Zr) 및 실리콘(Si) 등이 주성분이다.

그리고 비수용성 금속염은 아세틸아세토네이트(Acetylacetonate), 금속 알콕사이드(Alkoxide), 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium(IV) Isopropoxide), 테트라에틸 오폐실리케이트(Tetraethylorthosilicate) 등이다.

이 때 상기 전구체 용액(200)의 농도는 액적(300)의 제조가 가능하고 생산량이 보장되는 한도 내에서 다양하게 변화할 수 있지만, 약 0.1mol에서 2mol 정도의 범위가 가장 바람직하다.(S1000)

그리고 다음 공정에서는 상기 전구체 용액(200)을 분무하여 액적(300)으로 변화하는데, 이 때에는 초음파진동을 이용하여거나, 노즐을 이용하여 외경이 약 5 $\mu$ m~ 20 $\mu$ m 정도의 액적(300)을 발생시킨다.(S2000)

이 후 공정에서는 상기와 같이 액적(300)으로 변환된 전구체 용액(200)을 운반기체가 이동력으로 강제하여 고온의 화염 내에 일정시간 동안 체류시킴으로써, 건조, 분해, 분리 및 결정화 단계를 경험하도록 하는데, 이와 같이 화염내의 체류 를 통해 화학적 변화를 유도하는 것을 화염에어로졸법이라 한다.

이 때에 화염의 발생은 프로판 가스 또는 수소를 원료가스로 이용하고 산소를 산화제로 이용한다. 만일 체류시간의 조절을 위해서는 연료가스의 종류 및 유량, 산화제의 종류 및 유량과 연료가스와의 혼합비율, 운반기체의 종류 및 유량 등의 인자를 조절함으로써, 가능하다.(S3000)

상기에서 언급된 건조, 분해, 분리 및 결정화 단계는 초미분체 입자(400)로의 변환단계의 세분화된 공정들이며, 상기 건조단계에서는 액적(300)에 포함된 수분이 증발되어 고체 입자로 변화된다.(S3100)

그리고 상기 분해단계에서는 고체로 상변이된 입자 내부에서, 질소나 탄소, 수소 등의 성분이 이산화질소( $\text{NO}_2$ ), 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ), 증기( $\text{H}_2\text{O}$ ) 등의 가스로 방출된다. 그리고 니켈(Ni), 철(Fe), 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 리튬(Li), 코발트(Co), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 스트론튬(Sr), 납(Pb), 아연(Zn), 지르코늄(Zr) 및 실리콘(Si)과 같은 금속성분은 산소와 결합하여 금속산화물로 전환된다.(S3200)

아울러 분리단계에서는 상기 분해단계에서 발생한 가스가 입자의 외부로 방출하면서 상기 각 금속입자와 구분되는데, 상기 가스의 방출시 상대용량인 반작용으로 상기 각 금속입자를 밀어내는 과정이 진행된다.(S3300)

또한 상기 결정화단계에서는 분해 및 분리단계가 완료되면서 생성된 금속산화물 초미분체가 결정화를 통해 초미분체 입자(400)로 전환된다.(S3400)

본 발명에서는 상기 건조, 분해, 분리 및 결정화 단계들이 상기 액적(300)이 고온의 화염 내에서 체류하면서 비교적 짧은 시간 내에 진행된다.

또한 다성분체 물질의 경우에서도 액적(300) 내에 구성성분이 분자 수준으로 잘 분포되어 있어 비교적 큰 액적(300)이 작은 입자로 나누어진 개별적인 초미분체에서도 그 형태가 유지되게 된다. 따라서 다양한 조성의 다성분체의 초미분체 입자(400) 또한 보다 쉽게 제조될 수 있다.

상기와 같이 결정화되어 제조된 초미분체 입자(400)는 전기집진이나 필터링 방식을 통해 포집되어 최종적으로 수득된다.(S4000)

도 4는 본 발명에 따른 금속산화물 입자의 제조장치의 구성도이고, 도 5는 본 발명에 따른 화염발생기의 측면 구성도이며, 도 6은 본 발명에 따른 화염발생기의 정면 구성도이다.

도 4, 도 5 및 도 6에 도시된 바와 같이, 상기 제조장치(100)는 전구체 용액(200)이 담긴 용기(10)와, 상기 용기(10)가 수장되고 초음파진동을 전달하여 용기(10) 내의 전구체 용액(200)을 액적(300)으로 변환하기 위한 초음파 분무기(20) 및 상기 용기(10)로부터 유입되는 액적(300)에 화염을 가하기 위한 화염발생기(30) 및 포집기(40) 등으로 이루어진다.

이러한 상기 제조장치(100)에서 일측에 운반기체가 주입될 수 있도록 주입구(11)가 관통 형성되고, 상부에는 유출구(12)가 관통 형성되며, 내부에 전구체 용액(200)이 포함되는 것이 용기(10)이다.

그리고 상기 용기(10)의 하부가 수장되어 있는 곳이 수조(21)인데, 일측 및 타측 벽면에 각각 입구(21a) 및 출구(21b)가 관통 형성되어 있다.

상기 수조(21)의 저면에는 초음파진동자(22)가 부착되어 수조 내에 수장된 상기 용기(10)에 초음파진동이 전달됨으로써, 용기(10) 내의 전구체 용액(200)이 초음파진동에 의해 액적(300)으로 분무된다. 이와 같이 상기 수조(21) 및 초음파진동자(22)로 이루어지는 것이 초음파분무기(20)이다.

아울러 상기 화염 발생기(30)는 내부에 화염이 축방향을 따라 발생하는 중공축 형상의 화염튜브(31)와, 상기 화염튜브(31)를 순차적으로 연속 포함하여 축방향으로 동심원 구조를 이룰 수 있도록 상대적으로 내·외경이 확장되는 형태를 취하는 중공축 형상의 연료튜브(32) 및 산소튜브(33)를 포함하여 이루어진다.

상기 연료튜브(32) 및 산소튜브(33)는 외주연 및 내주연 사이에 각각 연료가스 및 상기 연료가스의 발화에 화학적으로 반응할 수 있는 산소가 포함된다.

아울러 상기 산소튜브(33)의 일측에 대응 연결되어 산소를 주입하는 것이 산소노즐(33a)이며, 상기 화염튜브(32)에 일직선상으로 혼합된 연료가스 및 산소가 주입될 수 있도록 외주연에 상기 산소노즐(33a) 및 연료튜브(32)에 순차적으로 관통되는 것이 연료노즐(32a)이다.

또한 상기 연료노즐(32a)의 일단은 상기 화염튜브(31)의 타측에 연결됨으로써, 일정비로 혼합된 연료가스 및 산소가 화염튜브(31) 내로 유입될 수 있도록 한다.

상기 화염발생기(30)는 이와 같은 구성으로 이루어져 상기 액적(300)이 상기 운반기체의 이동력에 강제되어 화염 내에서 체류하여 가열에 의한 건조, 화학적 분해, 분리 및 초미분체 입자(400)로의 결정화가 진행될 수 있도록 상기 웅기(10)의 유출구(12)에 일측이 연결되어 상기 액적(300)이 내부를 관통하여 타측으로 이동하는 동안 일정온도의 화염을 연속 발생할 수 있다.

또한 상기 화염발생기(30)의 타측에는 배출되는 상기 초미분체 입자(400)를 포집할 수 있도록 포집기(40)가 연결되는데, 상기 포집기(40)는 전기집진방식의 구조를 취하고 있으며, 이 때 상기 포집기(40)에는 펌프(50)가 연결되어 포집에 소요되는 흡진력을 제공한다.

상기 제조장치(100)에서 화염 에어로졸 분리법에 의한 액적(300)의 건조, 분해, 분리 및 결정의 단계는 상기 화염발생기(30)의 화염튜브(31) 내에서 액적(300)이 가해지는 화염속에서의 체류를 통해 이루어진다.

이하, 각 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게서 자명할 것이다.

#### < 실시예 1 > 산화니켈(NiO) 초미분체 입자의 제조

도 7은 본 발명에 따라 제조된 산화니켈 초미분체의 제 1 TEM 촬영사진이고, 도 8은 본 발명에 따라 제조된 산화니켈 초미분체의 제 2 TEM 촬영사진이며, 도 9는 본 발명에 따라 제조된 산화니켈 초미분체의 XRD 분석도이다.

도 7, 도 8 및 도 9에 도시된 바와 같이, 본 실시예에서는 산화니켈(NiO) 초미분체 입자(400)의 제조가 진행된다.

우선 산화니켈의 공급원으로서, 니켈 질산염(Nickel Nitrate)과 니켈 초산염(Nickel Acetate)과 같은 수용성 금속염이 각각 이용되었다.

이들 원료 물질을 각각 증류수에 녹여서 전구체 용액(200)을 제조하였고 초음파 분무방식을 이용하여 액적(300)으로 만든다.

그리고 상기 액적(300)을 화염 내에서 일정시간 동안 체류시켜 화학적 변화를 유도하는 화염 에어로졸 분리법을 시행한다.

도 7과 도 8에서의 TEM(Transmission Electron Microscope, 투과전자현미경) 촬영사진에서 보면, 상기와 같은 화염 에어로졸 분리법으로 제조된 산화니켈(NiO) 초미분체 입자(400)의 경우 일반적인 분무열분해법에서와 같은 전구체 물질에 따른 입자 형태의 차이가 보이지 않고, 사각의 형태적 특징을 가지면서 수십 nm의 크기를 가지는 초미분체 입자(400)가 제조되었다.

이와 같은 화염 에어로졸 분리법으로 제조된 산화니켈 초미분체 입자(400)의 결정성을 보여주는 XRD 분석도가 도 9에 도시되었는데, X축은 회절각도이며, Y축은 밀도이며, 산화니켈의 결정이 생성되었음을 알 수 있다.

#### < 실시예 2 > 삼산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 초미분체 입자의 제조

도 10은 본 발명에 따라 제조된 삼산화철 초미분체의 TEM 촬영사진이다.



도 10에 도시된 바와 같이, 본 실시예에서는 삼산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 공급원으로서 아미론 아세틸 아세토네이트(iron (III) acetylacetonate)를 원료 물질로 이용하였다. 우선 증류수에 용해시키기 위해 소정량의 질산이 첨가되었다.

이렇게 제조된 전구체 용액(200)은 초음파 분무방식을 이용하여 액적(300)으로 만든 후 화염 에어로졸법에 의해 화염의 내부를 통과시키면서 체류과정을 경험하도록 하였는데, 약 수십 nm 정도의 크기를 가지는 초미분체 입자(400)가 제조되었다.

#### < 실시예 3 > 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 초미분체 입자의 제조

도 11은 본 발명에 따라 제조된 이산화티타늄 초미분체의 TEM 촬영사진이다.

도 11에 도시된 바와 같이, 본 실시예에서는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )의 공급원으로서 티타늄 아이소프로폭사이드(titanium(IV) isopropoxide, TTIP)를 원료물질로 이용하였다.

상기 원료 물질을 증류수에 용해시키기 위해 소정량의 질산이 첨가되었다. 이렇게 제조된 전구체 용액(200)은 초음파 분무방식을 이용하여 액적(300)으로 만든 후 화염 에어로졸 분리법에 의해 화염의 내부를 통과시키면서 소정시간 동안 체류하도록 하였다. 이와같은 화염 에어로졸 분리법에 의해 수십 nm 정도의 크기를 가지는 초미분체 입자(400)가 제조되었다.

#### < 실시예 4 > 이산화세슘( $\text{CeO}_2$ ) 초미분체 입자의 제조

도 12는 본 발명에 따라 제조된 이산화세슘 초미분체의 TEM 촬영사진,

도 12에 도시된 바와 같이, 본 실시예에서는 이산화세슘( $\text{CeO}_2$ )의 공급원으로서 세륨 질산염(Cerium Nitrate)을 원료물질로 이용하였다.

상기 원료 물질을 증류수에 용해시켜 전구체 용액(200)이 제조되었고, 초음파 분무 방식을 이용하여 액적(300)으로 만든 후 화염 에어로졸 분리법에 의해 화염의 내부에 소정시간 동안 체류시켰다. 제조된 이산화세슘 초미분체 입자(400)의 경우 약 수십 nm 정도의 크기를 가지게 되었다.

#### < 실시예 5 > 산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) 페라이트 초미분체 입자의 제조

도 13은 본 발명에 따라 제조된 산화철-니켈 초미분체의 TEM 촬영사진이고, 도 14는 본 발명에 따라 제조된 산화철-니켈 초미분체의 XRD 분석도이다.

도 13 및 도 14에 도시된 바와 같이, 본 실시예에서는 산화니켈( $\text{NiO}$ )의 공급원으로서 니켈 초산염과 삼산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 공급원으로서 아미론 아세틸 아세토네이트(iron(III) acetylacetonate)를 이용하였다.

원료 물질을 증류수에 용해시켰고 이를 위해 소정량의 질산이 첨가되었다. 이렇게 제조된 전구체 용액(200)은 초음파 분무방식을 이용하여 액적(300)으로 만든 후 화염 에어로졸 분리법에 의해 화염의 내부에 소정시간 동안 체류시켰다.

이와 같은 화염 에어로졸 분리법에 의해 제조된 산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )의 경우 약 수십 nm 정도의 크기를 가지는 초미분체 입자(400)로 제조되었다. 제조과정에서의 결정 생성모습이 도 14의 분석도에 도시되었는데, 산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )의 결정이 생성되었음을 알 수 있다.

이와 같은 상기한 제조방법으로 다성분계 금속산화물 중 니켈(Ni), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 바륨(Ba)을 원료 물질로 이용하여 다성분계 금속산화물 페라이트 물질의 초미분체를 제조할 수 있다.

이 때 제조가능한 다성분계 금속산화물 페라이트 물질의 초미분체는 상기 실시예에서 언급된 산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )을 포함하여 실구산화철-바륨( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), 산화철-망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 산화철-코발트( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) 등이다.

#### < 실시예 6 > 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ ) 유전체 초미분체 입자의 제조

도 15는 본 발명에 따라 제조된 삼산화티타늄-바륨 초미분체의 TEM 촬영사진이다. 도 15에 도시된 바와 같이, 본 실시예에서는 산화바륨( $\text{BaO}$ )의 공급원으로서, 바륨초산염(Barium Acetate)과, 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )의 공급원으로는 티타늄 아이소프로폭사이드(titanium(IV) isopropoxide)를 이용하였다.

상기 원료 물질을 소정량의 질산이 첨가된 증류수에 용해시켰다. 그리고 이렇게 제조된 전구체 용액(200)을 초음파 분무 방식을 이용하여 액적(300)으로 만든 후, 화염 에어로졸 분리법에 의해 화염의 내부에 소정시간 동안 체류시켜 수십 nm 정도의 초미분체 입자(400)가 제조되었다.

이와 같은 상기한 제조방법으로 다성분계 금속산화물 중 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 납(Pb), 지르코늄(Zr)을 원료물질로 이용하여 다성분계 금속산화물 유전체 물질의 초미분체를 제조할 수 있다.

이 때 제조 가능한 다성분계 금속산화물 유전체 물질의 초미분체는 상기 실시예에서 언급된 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 포함하는 물론 삼산화티타늄-스트론튬( $\text{SrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬-바륨( $\text{BaSrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-지르코늄-납( $\text{PbZrTiO}_3$ ) 등이다.

이상에서와 같은 본 발명에 따른 제조방법 및 제조장치에서, 액적(300)의 발생은 초음파분무방식 이외에, 노즐분무방식으로 대체하여 사용할 수 있다.

아울러 포집기(40)의 구조 또한 전기집진 이외에, 필터를 사용하는 구조를 취할 수 있다.

#### 발명의 효과

이상에서와 같은 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 초미분체 입자의 제조방법 및 제조장치에 의하면, 화염 내에 체류하는 단시간 내에 초미분체의 제조가 완료되기 때문에, 비교적 적은 시간으로 다량의 초미분체의 제조가 가능한 특징이 있다.

아울러 다성분계는 물론 다성분계의 물질까지 확장하여 초미분체의 제조가 가능한 효과가 있으며, 생산성에 비해 제조공정 및 제조장치의 구성이 간단한 장점을 가지고 있다.

비록 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어졌지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 특허청구의 범위는 본 발명의 요지에서 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함할 것이다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

원료물질을 증류수 또는 알코올 용매에 용해시켜 전구체 용액(200)을 수득하는 단계(S100);

상기 전구체 용액(200)을 외경  $5\mu\text{m}$ ~  $20\mu\text{m}$ 의 액적(300)으로 분무하는 단계(S200);

상기 액적(300)을 화염 내로 유입시킨 뒤, 일정시간 동안 체류시켜 금속산화물 초미분체 입자(400)로 전환하는 단계(S300); 및

상기 금속산화물 초미분체 입자(400)를 포집하는 단계(S400);를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조방법.

##### 청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 금속산화물 초미분체 입자(400)로 전환하는 단계(S300)는,

상기 액적(300)에 포함된 수분이 증발하면서 고체입자로 상변환되는 건조단계(S310);

상기 고체입자에 포함되는 질소, 탄소 및 수소성분과, 각 금속성분이 각각 산소와 결합해 가스 및 금속산화물로 구분되는 분해단계(S320);

상기 금속산화물에 대해 상기 가스가 방출 이탈되는 분리단계(S330); 및

상기 금속산화물이 초미분체 입자(400)로 전환되는 결정화단계(S340);를 포함하는 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조방법.

청구항 3.  
제 1항에 있어서,

상기 원료물질은 니켈, 철, 바륨, 티타늄, 리튬, 코발트, 구리, 알루미늄, 스트론튬, 납, 아연, 지르코늄 및 실리콘을 포함하는 금속물질군 중 선택되는 어느 하나와 결합할 수 있는 수용성 염인 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조방법.

청구항 4.  
제 1항에 있어서,

상기 원료물질은 티타늄 이소프로폭사이드(Titanium(IV) Isopropoxide), 테트라에틸 오쏘실리케이트(Tetraethylorthosilicate), 알콕사이드(Alkoxide), 아세틸아세토네이트(Acetylacetonate)으로 이루어진 비수용성 염군 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조방법.

청구항 5.

일측에 운반기체가 주입될 수 있도록 주입구(11)가 관통 형성되고, 상부에는 유출구(12)가 관통 형성되며, 내부에 전구체 용액(200)이 포함되는 용기(10);

일측 및 타측 벽면에 각각 입구(21a) 및 출구(21b)가 관통 형성되어 있는 수조(21) 및

상기 수조(21)의 저면에 설치되는 초음파진동자(22)를 포함하여 이루어져 상기 전구체 용액(200)이 액적(300)으로 분무될 수 있도록 안쪽에 수장되는 상기 용기(10) 내로 초음파진동을 전달하는 초음파분무기(20);

상기 액적(300)이 상기 운반기체의 이동력에 강제되어 화염 내에서 체류하여 가열에 의한 건조, 화학적 분해, 분리 및 초미분체 입자(400)로의 결정화가 진행될 수 있도록 상기 용기(10)의 유출구(12)에 일측이 연결되어 상기 액적(300)이 내부를 관통하여 타측으로 이동하는 동안 일정온도의 화염을 연속 발생하는 화염 발생기(30); 및

상기 화염발생기(30)의 타측에 연결되어 배출되는 상기 초미분체 입자(400)를 포집하는 포집기(40);를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조장치.

청구항 6.  
제 5항에 있어서,

상기 화염 발생기(30)는 내부에 화염이 측방향을 따라 발생하는 중공축 형상의 화염튜브(31);

상기 화염튜브(31)를 순차적으로 연속 포함하여 측방향으로 등심원 구조를 이룰 수 있도록 상대적으로 내·외경이 확장되는 형태를 취하고,

외주면 및 내주면 사이에 각각 연료가스 및 상기 연료가스의 발화에 화학적으로 반응할 수 있는 산소가 포함되는 중공축 형상의 연료튜브(32) 및 산소튜브(33);

상기 산소튜브(33)의 일측에 대응 연결되어 산소를 주입하는 산소노즐(33a); 및

상기 화염튜브(32)에 일정비율로 혼합된 연료가스 및 산소가 주입될 수 있도록 외주면에 상기 산소노즐(33a) 및 연료튜브(32)에 순차적으로 관연결되고, 일단은 상기 화염튜브(31)의 타측에 연결되는 연료노즐(32a);을 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 화염 에어로졸 분리법을 이용한 금속산화물 입자의 제조장치.

청구항 7.

제 1항의 방법으로 제조되는 단성분계 금속산화물 초미분체이며,

상기 단성분계 금속산화물 초미분체는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ), 산화아연( $\text{ZnO}$ ), 산화니켈( $\text{NiO}$ ), 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ), 삼산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 이산화세슘( $\text{CeO}_2$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체.

청구항 8.

제 1항의 방법으로 제조되는 다성분계 금속산화물 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 초미분체는 사산화철-망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-니켈( $\text{NiFeO}_4$ ), 삼산화티타늄-스

트론튬( $\text{SrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체.

청구항 9.

제 8항에 있어서,

제 1항의 방법에 의해 상기 다성분계 금속산화물 중 바륨(Ba), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 납(Pb), 지르코늄(Zr)을 원료물질로 이용하여 제조되는 다성분계 금속산화물 유전체 물질의 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 유전체 물질의 초미분체는 삼산화티타늄-바륨( $\text{BaTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬( $\text{SrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-스트론튬-바륨( $\text{BaSrTiO}_3$ ), 삼산화티타늄-지르코늄-납( $\text{PbZrTiO}_3$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체.

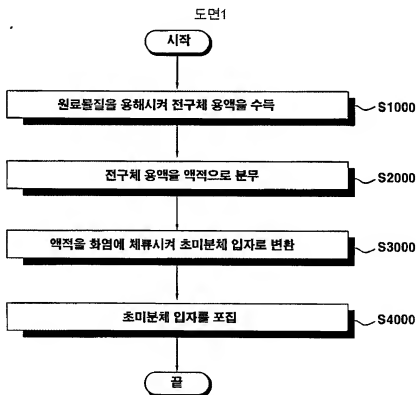
청구항 10.

제 8항에 있어서,

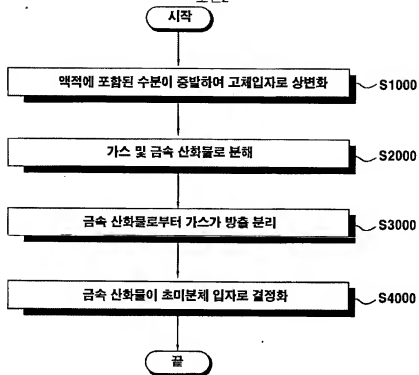
제 1항의 방법에 의해 상기 다성분계 금속산화물 중 니켈(Ni), 철(Fe), 망간(Mn), 코발트(Co), 바륨(Ba)을 원료물질로 이용하여 제조되는 다성분계 금속산화물 페라이트 물질의 초미분체이며,

상기 다성분계 금속산화물 페라이트 물질의 초미분체는 십구산화철-바륨( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), 사산화철-망간( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-코발트( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), 사산화철-니켈( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속산화물 초미분체.

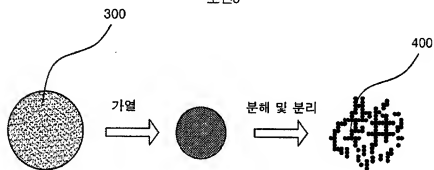
도면



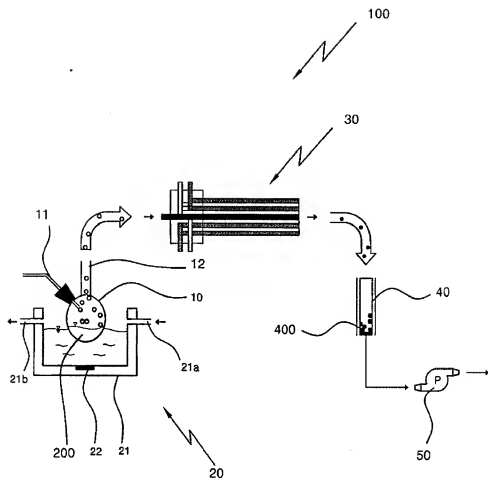
도면2

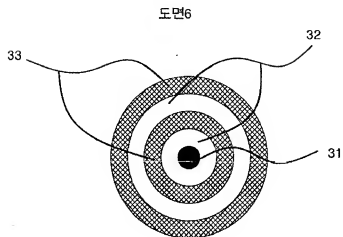
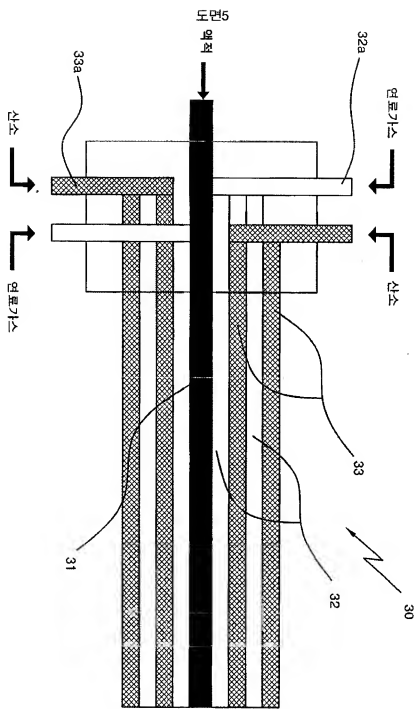


도면3

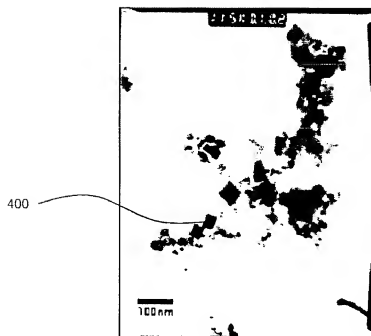


도면4

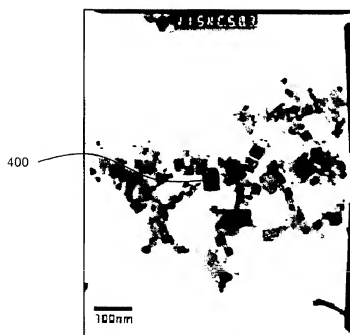




도면7

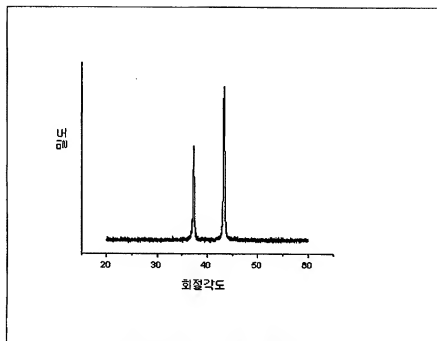


도면8

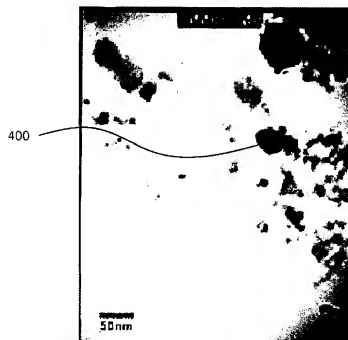




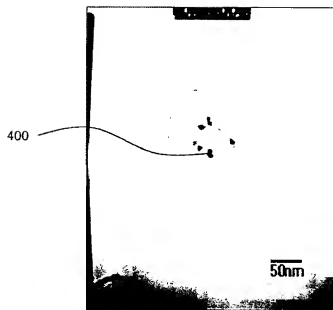
도면9



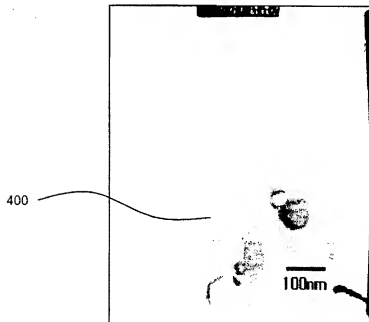
도면10



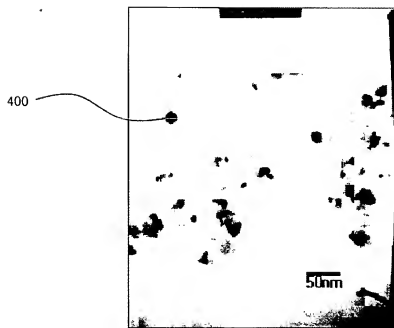
도면11



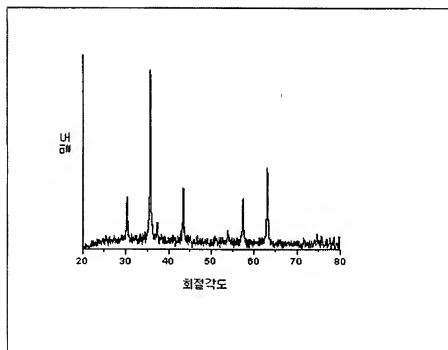
도면12



도면13



도면14



도면15

400

